

51

Int. Cl.: C 22 c. 1/08

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



52

Deutsche Kl.: 40 b. 1/08

10

11

Offenlegungsschrift 1608 149

21

Aktenzeichen: P 16 08 149.5 (G 50901)

22

Anmeldetag: 18. August 1967

43

Offenlegungstag: 5. November 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 3. Januar 1967

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 606656

54

Bezeichnung: Zellenförmig aufgebautes Material und Verfahren zur Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: General Electric Co., Schenectady, N.Y. (V. St. A.)

Vertreter: Licht. Dipl.-Ing. M.: Schmidt, Dr. R.;
Hansmann, Dipl.-Wirtsch.-Ing. A.; Herrmann, Dipl.-Phys. S.;
Patentanwälte. 8000 München und 7603 Oppenau

72

Als Erfinder benannt: Butts, William Robert, Milford, Ohio (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 7. 10. 1969

BEST AVAILABLE COPY

ORIGINAL INSPECTED

10.70 009 845-392

15/70

EV 320 247 182 US

P A T E N T A N W Ä L T E

PATENTANWÄLTE LICHT, HANSMANN, HERRMANN
8 MÜNCHEN 2 · THERESIENSTRASSE 33

Dipl.-Ing. MARTIN LICHT

Dr. REINHOLD SCHMIDT

Dipl.-Wirtsch.-Ing. AXEL HANSMANN

Dipl.-Phys. SEBASTIAN HERRMANN

München, den 18. August 1967

1608149

Ihr Zeichen

Unser Zeichen

/hj

GENERAL ELECTRIC COMPANY

Schenectady 5, N. Y.

River Road 1

V. St. A.

Zellenförmig aufgebautes Material und Verfahren zur Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Material mit ziemlich geringer Dichte, welches zellenförmige Hohlräume enthält, insbesondere ein metallisches Material, das hauptsächlich aus hohlen, pulverförmigen Teilchen besteht, welche miteinander verbunden sind.

Viele verschiedene metallische Stoffe, welche Löcher, Hohlräume, Poren und dgl. enthalten, werden beispielsweise in öldichten Lagern, in Filtern, in schallschluckenden Medien, in Gasdichtungen und dgl. benutzt. Die bekannten Verfahren zur Herstellung solcher Materialien sehen die Vermischung von metallischen, pulverförmigen Stoffen mit Materialien vor, welche bei verschiedenen Temperatur- oder Druckbedingungen verdampfen oder zersetzt werden und Hohlräume oder Leerstellen hinterlassen. Eines dieser Verfahren ist im USA Patent

009845/0392

Patentanwälte Dipl.-Ing. Martin Licht, Dipl.-Wirtsch.-Ing. Axel Hansmann, Dipl.-Phys. Sebastian Herrmann

8 MÜNCHEN 2, THERESIENSTRASSE 33 · Telefon: 29 21 02 · Telegramm-Adresse: Lipatli/München

Bankverbindungen: Deutsche Bank AG, Filiale München, Dep.-Kasse Viktualienmarkt, Konto-Nr. 70/30 638

Bayer. Vereinsbank München, Zweigst. Oskar-von-Millet-Ring, Kto.-Nr. 882 495 · Postscheck-Konto: München Nr. 1633 97

Oppenauer Büro: PATENTANWALT DR. REINHOLD SCHMIDT

Nr. 2 917 384 beschrieben. Die Einlagerung hohler, metallischer Teilchen in einer auf andere Weise verbundenen metallischen Struktur ist im USA Patent Nr. 3 135 044 erläutert. Ein Herstellungsverfahren, bei dem hohle, organische Teilchen mit metallischem Pulver vermischt werden und anschließend zum Austreiben des organischen Materials erhitzt wird, ist im USA Patent Nr. 3 052 967 offenbart.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für leichte, zellenförmig aufgebaute oder poröse, metallische Werkstoffe dieser Art betrifft die Herstellung von Dichtungen im Zusammenhang mit rotierenden Schaufelelementen oder Schaufelrädern in Axialkompressoren von Gasturbinen, um Undichtigkeiten zwischen den einzelnen Stufen, besonders an den Spitzen der Schaufelelemente, zu verhindern. Gasundichtigkeiten zwischen Hoch- und Niederdruckstufen an den Spitzen der Beschaufelung können sich in einer beträchtlichen Verschlechterung des Maschinenwirkungsgrades auswirken.

Bei der bisherigen Verwendung der bekannten, geschäumten, zellenförmig aufgebauten oder porösen Materialien für derartige Dichtungen trat ein besonderes Problem auf, das in der Schwierigkeit bestand, das poröse Material mit einem Halteorgan zu verbinden. Um zusätzliche strukturelle Festigkeit und Verbindungsfläche zu gewinnen, wurden wabenförmige Strukturen als Befestigungsorgane benutzt. In manchen Fällen war es infolge der nicht ausreichenden Bindungseigenschaften bekannter poröser oder schaumiger Materialien notwendig, als Dichtung eine offene,

ungefüllte, wabenförmige Struktur zu verwenden. Eine solche Struktur ist nicht so zweckmäßig wie ein gefülltes, wabenförmiges Gefüge, weil aus einem Stück bestehende Mantel-elemente, die durch die Verwendung offener, wabenförmiger Strukturen hervorgerufene Gasturbulenz, welche den Wirkungsgrad herabsetzt, korrigieren können.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Material zu schaffen, das eine relativ geringe Dichte besitzt, zellenförmig aufgebaut ist, einen metallischen Charakter aufweist, leicht abschabbar ist, Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation und Erosion durch heiße und schnellströmende Gase besitzt, mit einem Halteorgan, etwa einem wabenförmigen Element, fest verbunden bleibt und bei relativ hohen Betriebstemperaturen nicht schrumpft.

Ein dieser Erfindung entsprechendes, bevorzugtes Material besteht aus einer Vielzahl hohler, im wesentlichen kugelförmiger, pulverartiger Teilchen aus einem metallischen, aluminiumhaltigen Stoff, der vorzugsweise wenigstens ein Element aus der Elementgruppe Eisen, Nickel, Kobalt und deren Legierungen enthält. Die einzelnen Teilchen sind miteinander verbunden und bilden ein zellenförmig aufgebautes Material. In einer Ausführungsform sind die hohlen, pulverförmigen Teilchen mit Hilfe eines zweiten pulverförmigen Stoffes, etwa einem pulverisierten Material, das bei einer unter dem Schmelzpunkt der hohlen, pulverförmigen, aus einem aluminiumhaltigen Stoff bestehenden Teilchen liegenden Temperatur schmilzt, verbunden. Typische Beispiele für

ein solches zweites pulverförmiges Material sind Nickel, Kupfer, Silber und Bronzelegierungen auf der Grundlage eines oder mehrerer solcher Elemente. Ein Anwendungsfall der vorliegenden Erfindung besteht in einem zusammengesetzten Produkt, etwa einem Gasturbinenmantel oder einem Dichtungsteil, wobei eine wabenförmige, mit Öffnungen versehene Stützstruktur eingeschlossen ist. Die Öffnungen der Stützstruktur sind dabei mit dem oben beschriebenen Material der vorliegenden Erfindung gefüllt.

Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Herstellungsverfahren sieht vor, daß eine Vielzahl von im wesentlichen kugelförmigen, pulverartigen Teilchen in innigem Kontakt miteinander gehalten werden. Die Teilchen besitzen einen kugelförmigen Aluminiumkern und eine Hülle aus einem Metall mit einer im Vergleich zum Aluminium sehr geringen Diffusionsgeschwindigkeit, wobei vorzugsweise ein Element aus der Gruppe Eisen, Nickel und Kobalt verwendet wird. Das pulverförmige Material wird auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Hüllenmaterials erwärmt. Die Temperatur ist jedoch hoch genug, um eine Diffusion des Aluminiumkerns in die Hülle zu bewirken und die pulverförmigen Teilchen aneinanderzubinden.

Die folgende Beschreibung, die Beispiele und die Zeichnungen dienen zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung und ihrer Vorteile.

Die Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 eine vergrößerte Querschnittsansicht eines

009845/0392

mit Nickel beschichteten, pulverförmigen Aluminiumteilchens vor der Einleitung des dieser Erfindung zugrundeliegenden Herstellungsverfahrens.

Fig. 2 eine vergrößerte Querschnittsansicht des in Fig. 1 gezeigten, pulverförmigen Teilchens nach der Bearbeitung bei etwa 1100°C für einen Zeitraum von 2 Stunden in Wasserstoffatmosphäre; und

Fig. 3 teilweise im Schnitt die isometrische Ansicht eines Gasturbinenmantelsegmentes, welches das der vorliegenden Erfindung entsprechende Material enthält.

Die Aufbereitung und Anwendung von beschichteten, pulverförmigen Stoffen, die manchmal auch als zusammengesetzte pulverförmige Materialien bezeichnet werden, ist bekannt und in der einschlägigen Literatur ausführlich beschrieben. Als Beispiele seien genannt: die USA Patente Nr. 2 853 398, 2 855 401 und besonders Nr. 2 853 403, sowie die Veröffentlichungen über "The Sintering and Alloying Behaviour of Nickel Coated Metal Powders" von J.A. Lund, T. Krantz und V. N. Mackiw in "Progress in Powder Metallurgy", Nr. 16, Metal Powder Industries Federation, New York, N. Y., und "The Preparation of Nickel-Coated Powders" von B. Meddings, W. Kunda und V. N. Mackiw in "Powder Metallurgy", herausgegeben von Interscience Publishers, New York, N. Y., 1961. Eine Form von mit

Nickel beschichtetem Aluminiumpulver für Flammenspritzung ist im Handel unter der Bezeichnung "METCO 404 powder" erhältlich und wird von "Sherritt Gordon, Mines, Limited," Fort Saskatchewan, Alberta, Kanada, und von "Metco Inc. of Westbury L.I.", New York, N. Y., hergestellt.

Die im wesentlichen kugelförmigen, mit Nickel beschichteten, pulverförmigen Aluminiumteilchen (vgl. Fig. 1), die aus einem Aluminiumkern 10 und einer Nickelhülle 12 bestehen, ergeben beim Erwärmen eine Nickel-Aluminium-Legierung. Normalerweise wurden diese pulverförmigen Stoffe hergestellt, verkauft und zur Herstellung von Legierungen mittels Flammenspritzung benutzt oder unter Anwendung von Verfahren der Pulvermetallurgie verarbeitet. Unerwarteterweise wurde dabei jedoch festgestellt, daß, wenn mehrere solcher pulverförmigen Stoffe in innigen Kontakt miteinander gebracht und auf eine Temperatur von etwa 900-1200°C genügend lange erhitzt wurden, so daß der Aluminiumkern in die Nickelhülle diffundieren konnte, nach etwa einer halben Stunde ein Material entstand, das sich aus vielen hohlen, miteinander verbundenen Teilchen zusammensetzte. Diese Erscheinung tritt auf, wenn die Wände der Teilchen nicht eingedrückt werden, was der Fall wäre, wenn eine relativ große Schlagkraft, wie sie beim Flammenspritzen auftritt, oder eine große Druckkraft, wie sie gewöhnlich bei Preß- oder Sinterverfahren in der Pulvermetallurgie auftritt, angewendet wird. Mit der vorliegenden Erfindung soll ein poröses oder zellen-

009845/0392

förmig aufgebautes Material geschaffen werden, während bei den Flammenspritzungsverfahren und in der Pulvermetallurgie eine möglichst dichte Struktur erzeugt werden soll.

Bei der Anwendung der vorliegenden Erfindung werden hohle, aufgeweitete Teilchen von der in Fig. 2 gezeigten Art hergestellt, welche eine Wandung $1\frac{1}{4}$ aus einer Nickel-Aluminiumlegierung besitzen. Das aus einer Vielzahl solcher Teilchen hergestellte Material vergrößert daher ebenfalls sein Volumen. Wenn für bestimmte Anwendungen die pulverförmigen Stoffe mit einem zusätzlichen, pulverförmigen Bindemittel, etwa einer Bronzelegierung, die einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, gemischt werden, ist die Ausdehnung des mit Nickel beschichteten Aluminiums während der Reaktionsphase genügend groß, um die normalerweise bei der Verbindung der Pulverteilchen durch Diffusion oder Lötung auftretende Schrumpfung auszugleichen und sogar zu übertrreffen. Durch die Anwendung der vorliegenden Erfindung kann also das Problem der Schrumpfung, das bei anderen Arten von abschleifbaren Dichtungsmaterialien zu einer Lockerung und Ablösung von offenen, wabenförmigen Befestigungsorganen führte, gelöst werden.

Das bei der Auswertung der vorliegenden Erfindung vorzugsweise benutzte, aus mit Nickel beschichteten Aluminiumteilchen bestehende Pulver besteht,

was seine Teilchen betrifft, aus einem Aluminiumkern 10 (vgl. Fig. 1), der etwa 0,05 - 0,08 mm Durchmesser hat und einer etwa 0,008 - 0,01 mm dicken Nickelhülle 12. Es können jedoch auch manchmal Aluminiumkerne mit bis zu etwa 0,3 mm Durchmesser und mit bis zu etwa 0,03 mm dicken Nickelschichten erfolgreich benutzt werden. In einer mit der vorliegenden Erfindung in Zusammenhang stehenden anderen Anmeldung ist erläutert, daß kugelförmige, beschichtete, pulverförmige Aluminiumteilchen, die aus etwa 5-30 Gewichtsprozenten Aluminium und mit dem Rest aus Nickel bestehen, in der vorliegenden Erfindung benutzt werden können, ohne daß bei der Herstellung oder Verarbeitung die äußere Hülle bricht. Aluminiumanteile von mehr als 30 Gewichtsprozenten verursachen eine Zerstörung der äußeren Hülle bei der Verarbeitung. Aluminiumkerne mit einem Aluminiumanteil von weniger als 5 Gewichtsprozenten besitzen ein zu geringes Volumen, als daß sich ein nennenswerter, hohler, zentralgelegener Kern in dem der vorliegenden Erfindung entsprechenden Material ausbilden könnte.

Wie oben erwähnt, wurden in der Vergangenheit viele Versuche zur Entwicklung eines Füllmaterials für wabenförmige Strukturen unternommen. Das Hauptproblem bei der Anwendung bekannter Füllmaterialien ergab sich aus der unzulänglichen Verbindung des Füllstoffes mit der wabenförmigen Struktur. Die Ursachen dafür bestanden

im Schrumpfen während der Sinterphase bei der Verarbeitung oder in nachträglich wirksamen Einflüssen oder beiden. Um den Schrumpfvorgang zu über- treffen benötigt man ein Füllmaterial für waben- förmige Strukturen, das sich bei der Verarbeitung ausdehnt und sich mit den wabenförmigen Zellen des Befestigungsorgans fest verbindet. Weitere Probleme neben der Schwierigkeit, eine geeignet feste, mecha- nische Verbindung zu erreichen, ergeben sich bei der Anwendung bekannter Füllmaterialien aus deren ziem- lich geringer Verschleißfestigkeit, ihrer hohen Dichte und ihrer relativ geringen Widerstandsfähig- keit gegen Oxydation.

Eine wichtige Eigenschaft, die von einem abschab- baren Material, das zur Füllung einer wabenförmigen Dichtung verwendet werden soll, verlangt werden muß, besteht darin, daß das Material an bestimmten Kontakt- stellen leicht abschleifbar ist, um möglichst kleine Abstände etwa zwischen den Spitzen der Turbinen- schaufeln und einem abschabbaren Turbinenmantel, wie er etwa in Fig. 3 dargestellt ist, zu erreichen. Herkömmliche Füllmaterialien zum Füllen der waben- förmigen Zellen 15 von Fig. 3 verursachen eine starke Abnutzung der Turbinenschaufelspitzen. Dadurch ver- größern sich die Abstände und Zwischenräume, was zu einer Verminderung des Turbinenwirkungsgrades führt. Durch Scheuern oder Schaben gelangt häufig Turbinen-

schaufelmaterial auf die Ummantelungsoberfläche, so wie dies bei 16 in Fig. 3 angedeutet ist, wodurch sich eine weitere Abnutzung der Schaufelspitzen und eine Vergrößerung der Zwischenräume ergibt. Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Material besitzt von Anfang an gute Abschabeigenschaften. Es verursacht daher nur eine geringe Abnutzung an den dicht aneinanderliegenden und zusammenwirkenden Teilen. Nach einer anfänglichen Einlaufzeit wird das Material sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsercheinungen in schnell strömender Luft und ist sehr erosionsfest gegenüber heißen Gasströmen. Gleichzeitig besitzt es eine große innere Festigkeit und haftet gut auf der Unterlage. Außerdem besitzt es eine geringe Dichte und wird auch bei starkem Schleifen oder Schaben kaum ausgehöhlt. Durch eine geeignete Wahl des zugesetzten, pulverförmigen Bindemittels, kann der Schmelzpunkt des Materials beispielsweise so eingestellt werden, daß er über der normalen Betriebstemperatur der Turbine liegt.

Zur Herstellung eines Füllmaterials für eine wabenförmige Struktur, die als abschleifbare Ummantelung verwendet werden kann, wurden vorausgehende Versuche durchgeführt. Bei einem dieser Versuche wurden ein wabenförmig aufgebauter Prüfling 18, wie ihn Fig. 3 zeigt, verwendet. Die Zellen 15 waren ungefähr 4 mm groß und besaßen einen Rand 17 von ungefähr 0,4 mm Dicke. Sie

waren mit dem oben beschriebenen, mit Nickel beschichteten Aluminiumpulver gefüllt. Die Zusammensetzung des Füllmaterials war folgende: 17 bis 20 Gewichtsprozent Aluminium und der Rest im wesentlichen Nickel. Nach einer zweistündigen Wärmebehandlung bei etwa 1060°C in Luft hatte sich das Material genügend ausgedehnt und füllte die wabenförmigen Zellen fest aus. Weitere Prüflinge zur Auswertung dieser Erscheinung wurden vorbereitet und ebenfalls 2 Stunden lang in Wasserstoffatmosphäre bei etwa 1060°C behandelt. Das Ergebnis war das gleiche. Während des Sinterprozesses, bei dem kein äußerer Druck angewendet wurde, diffundierte das den Kern bildende Aluminium in die Nickelhülle und bildete eine Nickel-Aluminiumlegierung. Dabei vergrößerten sich die kugelförmigen Teilchen ohne zu brechen, weil das Verhältnis von Aluminium zu Nickel genügend klein war. Diese Expansionserscheinung in der umschlossenen, wabenförmigen Struktur führte zu einer starken gegenseitigen Bindung der kugelförmigen Teilchen an ihren Berührungspunkten und zu den die Waben bildenden Wandungen, so daß sich ein fest gebundenes Material mit relativ geringer Dichte ergab. Wie in der oben erwähnten und mit der vorliegenden Erfindung in Zusammenhang stehenden Patentanmeldung beschrieben, führt eine derartige Wärmebehandlung solcher zusammengesetzter, pulverförmiger Materialien zu einer porösen Struktur, falls das Verhältnis des Kerns zur Hülle in der geeigneten Größenordnung liegt.

009845/0392

Zur Auswertung der vorliegenden Erfindung wurden mehrere wabenförmige Strukturen mit unterschiedlichen Abmessungen geprüft. Die Abmessungen der wabenförmigen Zellen betrugen etwa 4 mm, 1,6 mm und 3 mm, die Wandstärken schwankten zwischen etwa 0,1 mm und 0,4 mm. Sie bestanden aus einem Material folgender Zusammensetzung (in Gewichtsprozenten): 0,04% Kohlenstoff, 22% Chrom, 1,5% Kobalt, 9% Molybdän, 0,6% Wolfram, 18,5% Eisen und mit dem Rest aus Nickel und zufälligen Verunreinigungen. Dieses Material wird manchmal auch als Hastelloy-X-Legierung bezeichnet. Die verschiedenen Zellgrößen dienten dazu, die Haftfähigkeit des der vorliegenden Erfindung entsprechenden Materials in den wabenförmigen Strukturen zu untersuchen.

Der durch die Aneinanderbindung von aus einer Nickel-Aluminiumlegierung bestehenden, kugelförmigen Teilchen gebildete Stoff ist eine Legierung, die gegen Oxydation sehr widerstandsfähig ist. Für einige Anwendungsfälle als abschleifbares Dichtungsmaterial in Gasturbinen, wobei es zweckmäßig war, den Erosionswiderstand der aneinandergebundenen, hohlen Teilchen zu erhöhen, wurden die Leerstellen zwischen den aneinandergebundenen, hohlen, kugelförmigen, pulverförmigen Teilchen mit Zusatzstoffen ausgefüllt. Dies wurde bei verschiedenen Beispielen durch Vermischen des mit Nickel beschichteten Aluminiumpulvers

BAD ORIGINAL

009845/0392

mit fast reinem Aluminium, mit reinem Nickel und mit zwei Bronzelegierungen auf Nickelbasis durchgeführt, deren Zusammensetzung Tabelle I zeigt.

T A B E L L E I

Pulverförmige Zusatzstoffe (Anteile in Gewichtsprozenten)

Beispiel	Ni	Al	C	Si	Fe	B	Mn	Cr
1	nur Al							
2	Rest		0,03	3,4	0,4	1,9		
3	Rest		0,02	2,0	0,6		0,7	18,6
4	nur Ni							

Die verschiedenen pulverförmigen Stoffe wurden mit Anteilen von 5, 10, 15 und 25 Gewichtsprozenten dem mit Nickel beschichteten Aluminiumpulver, das den Rest bildete, beigemischt. Die Kerngröße des mit Nickel beschichteten Aluminiumpulvers betrug etwa 0,08 mm Durchmesser und die Nickelhülle war etwa 0,01 mm stark. Nach einer Behandlung bei einer Temperatur von etwa 1040°C bis 1090°C in einem Zeitraum von 2 Stunden wurden durch den Zusatz von Aluminiumpulver keine Verbesserungen festgestellt. Zusätze von Nickel und Bronzelegierungen auf Nickelbasis ergaben jedoch erhebliche Verbesserungen bei allen untersuchten Stoffen und ganz besonders bei einer Beimischung von 25 Gewichtsprozenten des Zusatzstoffes.

Während der Auswertung dieser Erfindung wurde festgestellt, daß es, etwa bei der Anwendung der pulverförmigen Stoffe im Zusammenhang mit gekrümmten Ummantelungen, ein besonderes Problem war, die gesamte Pulvermischung während der Verarbeitung in den Zellen zu halten. Aus diesem Grunde wurde eine wässrige Bindemittellösung, wie sie auch beim Schleudergießen verwendet wird, benutzt. Sie bestand aus einer 2,5%-igen wässrigen Lösung von Ammonium-Alginat. Das Bindemittel wurde im Verhältnis 1:11, d.h. 11 Teile Pulver zu 1 Teil Bindemittel, verwendet. Es wurde festgestellt, daß die Verwendung größerer Flüssigkeitsmengen den sich ergebenden, breiigen Stoff zu naß werden ließ, wobei Luftblasen an die Oberfläche stiegen. Dadurch bildeten sich Hohlräume an der Oberfläche während des Trockenvorgangs. Andererseits ergab eine Mischung mit einem Pulver-Bindemittel-Verhältnis von weniger als 11:1 ein zu trockenes Material, das nur unter Schwierigkeiten genügend gemischt werden konnte und sich nicht leicht in die wabenförmige Struktur einbringen ließ. Das Einspachteln der richtigen Pulver-Bindemittelmischung in die wabenförmigen Zellen beeinflusste die Bindungseigenschaften nicht nachteilig. Durch die Mischung wurde ein Material gewonnen, das sich in den wabenförmigen Zellen auch beim Umdrehen nicht verlagerte.

Wenn auch Zusatzstoffe von der in den Beispielen 2 und 3 in Tabelle I gezeigten Art beigegeben werden können, so wird dadurch jedoch die Betriebstemperatur des entstehenden

BAD ORIGINAL

009845/0392

Materials auf die maximale Betriebstemperatur dieser Bronzelegierungen, die bei etwa 760°C bis 980°C liegt, begrenzt. Das der vorliegenden Erfindung entsprechende Material sollte daher nur mit einem Bindemittelzusatz verwendet werden, der so gewählt ist, daß er mit dem mit Nickel beschichteten Aluminiumpulver und mit dem Material, in das dieses gegeben wird, verträglich ist und eine für den beabsichtigten Verwendungszweck genügend hohe Betriebstemperatur besitzt.

Da die Betriebstemperatur der in Beispiel 3 gezeigten Bronzelegierung bei etwa 980°C liegt, wurde diese Legierung mit Gewichtsanteilen von 5, 10, 15 und 25% in Mischungen mit dem mit Nickel beschichteten Aluminiumpulver benutzt und eine Stunde lang bei etwa 1090°C bearbeitet. Das im Handel erhältliche, mit Nickel beschichtete Aluminiumpulver hat im allgemeinen eine Siebgröße von weniger als 68 Maschen pro Zentimeter aber mehr als 106 Maschen pro Zentimeter. Es werden daher pulverförmige Zusatzstoffe bevorzugt, die einen Feinheitsgrad von weniger als 125 Maschen pro Zentimeter besitzen, um eine entsprechende Auffüllung der Leerstellen zwischen den mit Nickel beschichteten, pulverförmigen Aluminiumteilchen während des Mischens der noch nicht miteinander zur Reaktion gebrachten pulverförmigen Stoffe zu erreichen. Wird die Bronzelegierung des Beispiels 3 mit der pulverförmigen Legierung von Beispiel 7 in Tabelle II gemischt und verarbeitet, so beschichtet die

Bronzelegierung die pulverförmige Legierung. Während der Bearbeitung entsteht daher ein hohles Teilchen, das eine äußere Hülle besitzt, die aus der im Beispiel 3 gezeigten Legierung besteht. Eine größere Materialporosität oder, umgekehrt, eine geringere Materialdichte kann auf diese Weise zusammen mit verbesserten Bindungseigenschaften erzielt werden.

Ein Schritt zur Vorbereitung offener, wabenförmiger Ummantelungen von der in den Zeichnungen gezeigten Art, bei denen das der vorliegenden Erfindung entsprechende Material angewendet werden sollte, bestand darin, mit einem Dampf- oder Sandstrahlgebläse alle die Oberfläche verunreinigenden Stoffe zu entfernen. Dann wurde die wabenförmige Struktur beispielsweise mit dampfförmigem Trichloräthylen entfettet. Schließlich wurde ein Füllmaterial im breiigen Zustand mit dem oben erwähnten Pulver-Flüssigkeits-Bindemittelverhältnis von 11:1 in die wabenförmigen Zellen eingebracht und verdichtet, um eine vollständige Füllung jeder einzelnen Zelle sicherzustellen. Dann wurde das Material etwa in Luft 12 Stunden lang oder in einem Ofen bei 70°C 3 Stunden lang getrocknet.

Über die Oberfläche der Ummantelung können Platten gelegt werden, so daß das sich ausdehnende Material während der Bearbeitung in den wabenförmigen Zellen sicher verbleibt und die Bildung einer innig gebundenen Struktur gefördert wird. Die gefüllten Ummantelungssegmente wurden dann bei etwa 1090°C

in einem Ofen mit Wasserstoffatmosphäre erhitzt. Ihr Taupunkt lag bei etwa minus 51°C . Um eine zu rasche Reaktion zwischen dem Aluminium und dem Beschichtungsmaterial Nickel zu vermeiden, wurde die Erwärmung gesteuert. Beispielsweise wurde in einem Erwärmungszyklus von 5 Minuten auf etwa 760°C , dann in 10 Minuten auf etwa 930°C und schließlich in 20 Min. auf etwa 1090°C erhitzt. Das Ummantelungselement wurde $1/4$ - $11/2$ Stunden auf einer Temperatur von 1090°C gehalten, jenachdem welcher Grad von Abschabbarkeit für das Endprodukt gewünscht wird. Dann wurde das Ummantelungsteil abgekühlt und aus dem Ofen genommen.

Nach dieser Bearbeitung wurden etwa benutzte Abdeckplatten entfernt und die Oberfläche der Ummantelungssegmente überarbeitet, um irgendwelche hervorstehenden oder rauen Stellen zu glätten und das Teil für Bewertungsversuche vorzubereiten. Die zur Bewertung durchgeführten Tests bestanden in Untersuchungen über das Verhalten bei statischer und dynamischer Oxydation, Erosion bei Raumtemperatur und bei etwa 980°C Abschleifbarkeit und Dichte. Vor der Durchführung der Untersuchungen wurde das Gewicht jedes Ummantelungssegmentes auf etwa 0,01 Gramm genau bestimmt.

Bevorzugte Mischungen von pulverförmigen Stoffen, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden können und oben als Füllmaterial für Ummantelungssegmente beschrieben wurden, zeigt die folgende Tabelle II.

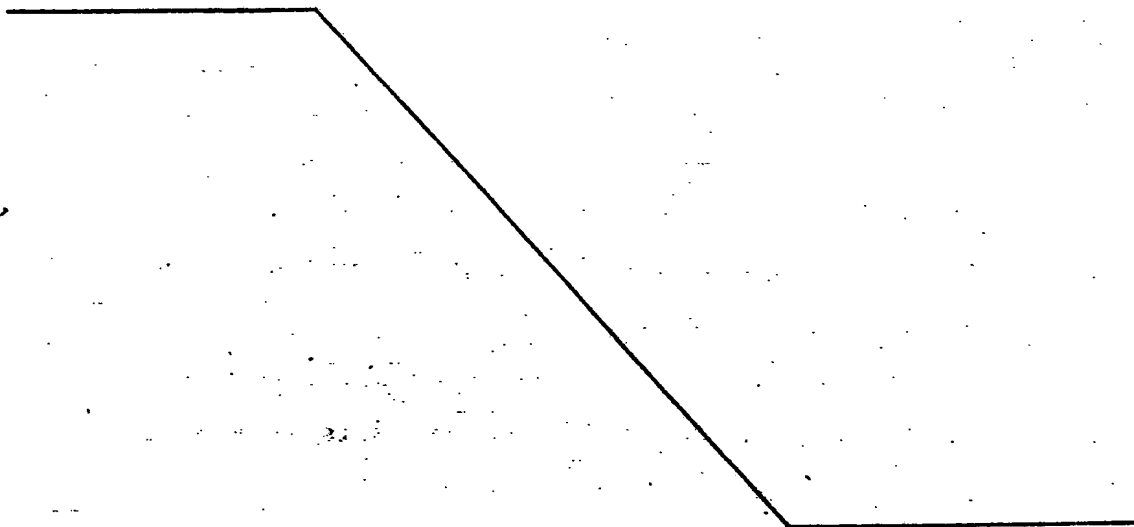
T A B E L L E II

Mischungen aus pulverförmigen Stoffen
(Angaben in Gewichtsprozenten)

<u>Beispiel</u>	<u>Mit Nickel beschicktes Aluminium*</u>	<u>Andere Stoffe</u>
5	75	25 Nickel
6	75	25 Beispiel 2
7	75	25 Beispiel 3

* METCO 404

Die Ergebnisse der Oxydationsuntersuchungen der oben genannten, probeweise verwendeten Ummantelungssegmente wurden mit verschiedenen im Handel erhältlichen Stoffen verglichen, die als Turbinenmantelstoffe Verwendung finden. Untersuchungen über statische Oxydation wurden 100 und 200 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 980°C mit gefüllten Nickel- und Kupferdrahtgittern und mit gesintertem Nickel durchgeführt. Einige Ergebnisse dieser Oxydationsuntersuchungen sind in der folgenden Tabelle III zusammengefaßt.



009845/0392

T A B E L L E III

Testergebnisse für die Untersuchung auf statische Oxydation bei etwa 980°C; die abschabbaren Materialien befanden sich 100 Stunden in Luftatmosphäre.

<u>Füllmaterial für Ummantelung</u>	<u>Durchschnittliche Zunahme des Nettogewichts (%) (a)</u>
mit Nickel gefülltes Drahtgitter	6,4
mit Kupfer gefülltes Drahtgitter	27,8 (b)
gesintertes Nickelmaterial	15,9
Beispiel 5	2,7
Beispiel 6	3,5
Beispiel 7	3,9
(a) gesamte Zunahme der Ummantelung einschließlich Füllmaterial, geringere Zunahme für die Ummantelung alleine;	
(b) abschuppend und stark verzogen	

Von den im Handel erhältlichen, abschabbaren Stoffen schien das gesinterte Nickelpulver die besten Eigenschaften zu haben, weil das gebildete Nickeloxyd (NiO) sehr gut haftete und sehr hart war. Die Zunahme an Härte machte diesen Stoff als abschabbares Material jedoch ziemlich ungeeignet. Aus der Tabelle III ist ohne weiteres zu ersehen, daß das der vorliegenden Erfindung entsprechende Material, repräsentiert durch die Beispiele 5, 6 und 7, eine sehr viel größere Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation besitzt, als die anderen untersuchten Stoffe.

Die in der oben beschriebenen Weise aufbereiteten Ummantelungssegmente, welche die durch die Beispiele 5, 6 und 7

dargestellten Materialien enthielten, wurden auch in zwei dynamischen Oxydationstests untersucht. Es handelt sich dabei um einen Test A und einen Test B. Beim Test A wurden die Prüflinge in einem Flammentunnel 4 Stunden lang bei etwa 980°C gehalten, wobei dieser Vorgang alle 30 Min. durch eine Abkühlung auf etwa 500°C unterbrochen wurde. Daran schloß sich eine 38-stündige Wärmebehandlung bei etwa 1090°C an. Beim Test B wurde ein anderer Satz von Prüflingen 50 Stunden lang auf einer Temperatur von etwa 980°C gehalten und regelmäßig alle 30 Min. auf etwa 500°C abgekühlt. Die Gewichtszunahme der Prüflinge bei diesen Untersuchungen zeigt die folgende Tabelle IV.

T A B E L L E IV

Ergebnisse des dynamischen Oxydationstests;
Gewichtszunahme (in %);

<u>Füllmaterial für Ummantelung</u>	<u>Test A</u>	<u>Test B</u>
Beispiel 5	4,5	2,9
Beispiel 6	5,0	3,1
Beispiel 7	4,7	3,5

Aus diesen Tests geht klar hervor, daß die mit dem der vorliegenden Erfindung entsprechenden Material gefüllte wabenförmige Struktur sehr viel oxydationsfester ist als die anderen im Handel erhältlichen und geprüften Stoffe, und zwar ganz besonders dann, wenn zusätzliche Füllmittel verwendet werden.

Eine der wesentlichsten Eigenschaften eines abschabbaren Materials, das für einen Turbinenmantel verwendet werden soll, ist seine Fähigkeit, dem Erosionsstrom heißer Gase und gasförmiger Teilchen, welcher das abschabbare Material berührt, zu widerstehen. Um festzustellen, wie sich die Erosionseigenschaften des der vorliegenden Erfindung entsprechenden Materials im Vergleich zu den anderen im Handel erhältlichen Stoffe verhalten, wurden Erosionstests in einem Temperaturbereich durchgeführt, der von Raumtemperatur bis zu etwa 980°C reichte. Die Prüflinge wurden auf einer Scheibe befestigt, die sich mit einer Geschwindigkeit zwischen 200 und 450 Umdrehungen pro Minute in einem Flammentunnel drehte. Abschleifende Teilchen wurden in den Flammentunnel von einer Düse aus eingeführt, die etwa 5 cm von den Prüflingen entfernt war. Das Schmirgelmittel bestand aus etwa 50 Mikromillimeter großen Aluminiumoxydteilchen, die mit einem Durchsatz von 8 Gramm pro Minute und mit einem Druck von etwa 6 Atmosphären eingeführt wurden.

Die Ergebnisse eines solchen Erosionstests bei hoher Temperatur können nur durch eine visuelle Betrachtung des Umfangs und der Tiefe der Erosionserscheinungen beurteilt werden. Die Bestimmung von Gewichtsänderungen liefert keine Aussage, weil die Prüflinge verschieden schnell oxydieren. Ein Vergleich des der vorliegenden Erfindung entsprechenden Materials mit den anderen oben erwähnten, im Handel erhältlichen Stoffen zeigte jedoch, daß die Mischung aus dem Beispiel 7 in Tabelle II am besten, die Mischung aus dem

Beispiel 5 am zweitbesten und die Mischung aus dem Beispiel 6 am drittbesten war. Alle diese Mischungen waren jedoch besser als die im Handel erhältlichen und untersuchten Stoffe.

Zur Untersuchung der Abschabeigenschaften wurden Proben offener, wabenförmiger Strukturen aus der oben erwähnten Hastelloy-X-Legierung, sowohl ohne als auch mit dem der vorliegenden Erfindung entsprechenden Material aufgefüllt, benutzt und an zwei mit einem besonderen Aufbau versehenen Scheiben gerieben. Beim ersten Test wurde eine aus einer rostfreien 410-Stahllegierung bestehende Labyrinthdichtung an dem der vorliegenden Erfindung entsprechenden, zellenförmig aufgebauten Material gerieben. Die Dichtung wurde auch in das Material eingedrückt und dann zur Seite bewegt, um die Abschabeigenschaften, den Verschleiß oder die Materialaufnahme auf der Scheibe festzustellen. Beim zweiten Test wurde ein aus rostfreier 410-Stahllegierung bestehendes Laufrad, das mit nachgebildeten Kompressorschaukeln versehen war, benutzt. Es zeigte sich, daß das der vorliegenden Erfindung entsprechende Material vorzügliche Abschabeigenschaften besaß und von den Teilen, die an dem abschabbaren Material gerieben wurden, kein Material aufnahm.

5 bis 35 Gewichtsprozent eines zusätzlichen, pulverförmigen Stoffes können mit Nickel beschichtetem, pulverförmigem Aluminium gemischt werden, um ein gut gebundenes, der vorliegenden Erfindung entsprechendes Material herzustellen.

Vorzugsweise werden jedoch etwa 25 Gewichtsprozent dieser Zusatzstoffe verwendet, weil dadurch eine außergewöhnlich gleichmäßige Verteilung der ursprünglichen Abschabeigenschaften, der Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation und der Erosionsfestigkeit in einer derartigen Mischung nach der Bearbeitung erzielt wird.

P A T E N T A N W Ä L T E 24.

PATENTANWÄLTE LICHT, HANSMANN, HERRMANN
8 MÜNCHEN 2 · THERESIENSTRASSE 33

1608149
Dipl.-Ing. MARTIN LICHT
Dr. REINHOLD SCHMIDT
Dipl.-Wirtsch.-Ing. AXEL HANSMANN
Dipl.-Phys. SEBASTIAN HERRMANN

GENERAL ELECTRIC COMPANY
Schenectady 5, N.Y.
River Road 1
V.St.A.

München, den 18. August 1967

Ihr Zeichen

Unser Zeichen

/Ca

Patentanmeldung: Zellenförmig aufgebautes Material und
Verfahren zur Herstellung.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Zellenförmig aufgebautes Material, gekennzeichnet durch eine Vielzahl hohler, annähernd kugelförmiger Teilchen (14), welche aus einem aluminiumhaltigen, metallischen Stoff bestehen, aneinander gebunden sind und auf diese Weise ein zellenförmig aufgebautes Material bilden.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der aluminiumhaltige Stoff Eisen, Nickel oder Kobalt enthält oder aus deren Legierungen oder Mischungen besteht.

3. Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hohlen Teilchen (14) mit Hilfe eines Zusatzstoffes, der bei einer unter dem Schmelzpunkt der hohlen Teilchen liegenden Temperatur schmilzt, miteinander verbunden werden.

009845/0392

Patentanwälte Dipl.-Ing. Martin Licht, Dipl.-Wirtsch.-Ing. Axel Hansmann, Dipl.-Phys. Sebastian Herrmann
8 MÜNCHEN 2, THERESIENSTRASSE 33 · Telefon: 2921 02 · Telegramm-Adresse: Lipatti / München
Bankverbindungen: Deutsche Bank AG, Filiale München, Dep.-Kasse Viktualienmarkt, Konto-Nr. 70/30 638
Bayr. Vereinsbank München, Zweigst. Oskar-von-Miller-Ring, Kto.-Nr. 682 495 · Postscheck-Konto: München Nr. 1633 97

Oppenauer Büro: PATENTANWALT DR. REINHOLD SCHMIDT

4. Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff aus Nickel, Kupfer oder Silber oder aus Bronzelegierungen besteht, die auf wenigstens einem dieser Elemente aufgebaut sind.

5. Material nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff mit einem Anteil von etwa 5-35 Gewichtsprozenten, bezogen auf das zellenförmig aufgebaute Material, enthalten ist und der Rest von hohlen Teilchen (14) des zellenförmig aufgebauten Materials gebildet wird.

6. Material im Sinne der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff im wesentlichen 25 Gewichtsprocente des zellenförmig aufgebauten Materials ausmacht.

7. Herstellungsverfahren für ein zellenförmig aufgebautes Material im Sinne der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in eine Aufnahmevorrichtung ein erstes pulverförmiges Material gegeben wird, daß aus vielen im wesentlichen kugelförmigen Teilchen besteht, welche einen Aluminiumkern (10) besitzen, der von einer Metallhülle (12) umgeben ist, in die der Aluminiumkern (10) vorzugsweise beim Erhitzen diffundiert, wobei die Hülle etwa 5-30 Gewichtsprocente eines Teilchens ausmacht; und daß dann dieses erste pulverförmige Material genügend lange auf einer Temperatur von etwa 800°C bis 1200°C gehalten wird, damit der Aluminiumkern (10) in das Hüllenmaterial (12)

diffundieren kann, während gleichzeitig verhindert wird, die Teilchen einem so großen Druck auszusetzen, daß während dieser Bearbeitung die Hülle (12,14) zerbrechen könnte.

8. Herstellungsverfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus pulverförmigen Stoffen hergestellt wird, indem der erste pulverförmige Stoff mit einem zweiten pulverförmigen Stoff vermischt wird, der aus Nickel, Kupfer oder Silber oder Bronzelegierungen auf der Basis wenigstens eines dieser Elemente besteht und einen Schmelzpunkt besitzt, der unter dem Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes des ersten pulverförmigen Stoffes liegt, wenn dieser auf 800°C bis 1200°C erwärmt wird, wobei die Pulvermischung im wesentlichen aus 5-35 Gewichtsprozenten Anteil des zweiten pulverförmigen Stoffes und mit dem Rest aus dem ersten pulverförmigen Stoff besteht; und daß dann diese Pulvermischung auf etwa 800°C bis 1200°C in einer nichtoxydierenden Atmosphäre genügend lange gehalten wird, damit im ersten pulverförmigen Stoff die Aluminiumkerne (10) in die Hüllen (12) diffundieren können und damit der zweite pulverförmige Stoff die Hüllen (12,14) des ersten pulverförmigen Stoffes miteinander verbinden kann, so daß ein aus einem Stück bestehendes, zusammengesetztes, zellenförmig aufgebautes Material entsteht.

9. Herstellungsverfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des ersten pulverförmigen Stoffes einen Aluminiumkern (10) und eine Nickelhülle (12) besitzen und daß der zweite pulverförmige Stoff aus einer Bronzelegierung auf Nickelbasis besteht, wobei das Gemisch auf eine Temperatur von etwa 1000°C bis 1150°C erwärmt wird.

10. Herstellungsverfahren im Sinne der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulvermischung im wesentlichen 25 Gewichtsprozent des zweiten pulverförmigen Stoffes enthält und der Rest vom ersten pulverförmigen Stoff gebildet wird.

40 b 1-08 AT: 18.08.1967
OT: 05.11.1970

. 99.

Fig 1

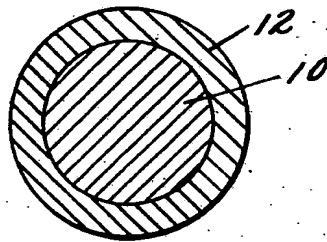


Fig 2

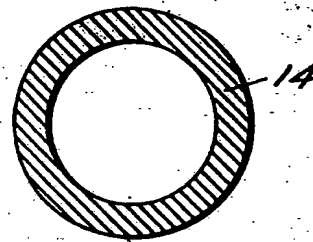
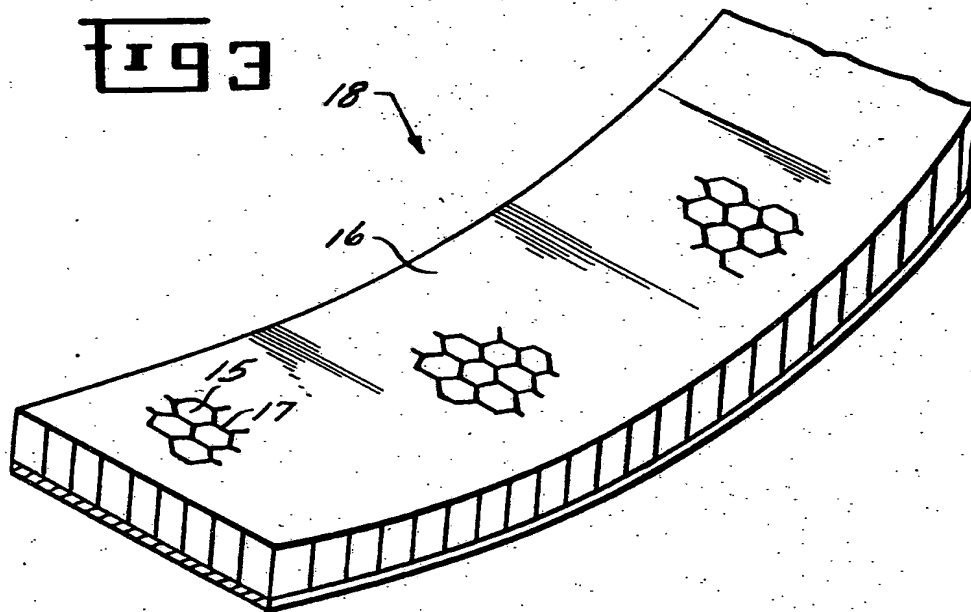


Fig 3



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.